

II.4 EXEMPLE DE MODELE MATEMATICE ANALITICE

II.4.1 Rezervor hidraulic cu flux variabil.

Rezervorul din figura II.4.1 este un rezervor deschis, presiunea de deasupra lichidului fiind cea atmosferică. Debitul F_1 ($[m^3/h]$) trece prin robinetul RV_1 sub acțiunea diferenței de presiune P_1-P_2 iar debitul F_2 trece prin RV_2 sub influența diferenței de presiune P_2-P_3 .

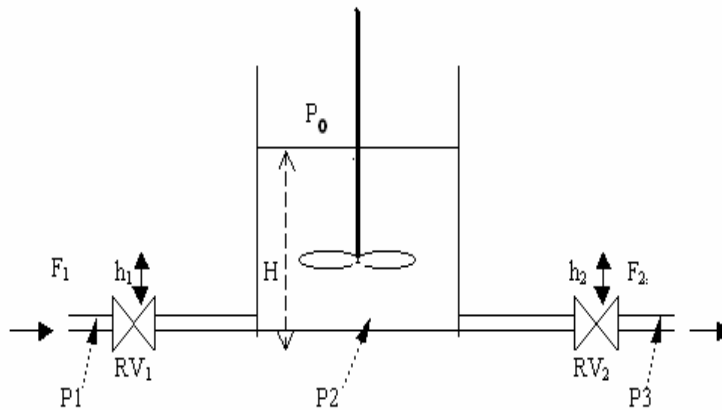


Figura II.4.1 Rezervor hidraulic cu flux variabil.

Variabilele procesului sunt presiunile P_0 , P_1 , P_2 și P_3 , nivelul H , cursele h_1 și h_2 și coeficienții de debit Kv_1 și Kv_2 ai robinetelor, debitele F_1 , F_2 și timpul t . Dintre acestea presiunile P_0 , P_1 , P_3 , cursele h_1 , h_2 și timpul nu depind de vre-un parametru intern al instalației, ele fiind impuse din exterior. Sunt așa-numitele variabile independente. Restul variabilelor pot fi considerate variabile dependente. Să stabilim acum ecuațiile care caracterizează interdependențele dintre variabile.

O primă ecuație o constituie bilanțul total de materiale. Pentru un interval de timp Δt :

$$V_{t+\Delta t} - V_t = F_1 \cdot \Delta t - F_2 \cdot \Delta t$$

Prin împărțire cu Δt și trecere la limită se obține:

$$\frac{dV}{dt} = F_1 - F_2 \text{ sau, cum secțiunea transversală } S \text{ este constantă (} dV = S \cdot dH \text{):}$$

$$S \cdot \frac{dH(t)}{dt} = F_1(t) - F_2(t) \quad (\text{II.4.1})$$

Ecuțiile curgerii prin robinete :

$$F_1(t) = K_{V_1} \cdot \sqrt{P_1(t) - P_2(t)} \quad (\text{II.4.2})$$

$$F_2(t) = K_{V_2} \cdot \sqrt{P_2(t) - P_3(t)} \quad (\text{II.4.3})$$

Valoarea coeficientului de debit este în directă legatură cu gradul de deschidere al robinetului și deci depinde de cursa h a acestuia (h_1 pentru RV_1 și h_2 pentru RV_2). În cazul unei dependențe liniare ($K_{V_{10}}$ și $K_{V_{20}}$ sunt valorile rezistenței la cursa $h=0$, deci scăpările de debit):

$$K_{V_1}(t) = K_{V_{10}} + k_{RV_1} \cdot h_1(t) \quad (\text{II.4.4})$$

$$K_{V_2}(t) = K_{V_{20}} + k_{RV_2} \cdot h_2(t) \quad (\text{II.4.5})$$

Ecuția presiunii hidrostatice :

$$P_2(t) = P_0(t) + \rho \cdot g \cdot H(t) \quad (\text{II.4.6})$$

În total există 12 variabile și 6 ecuații și, în consecință, numărul gradelor de libertate este :

$$N = [\text{număr variabile}] - [\text{număr relații}] = 12 - 6 = 6,$$

cu alte cuvinte cele 4 variabile independente.

Intrucât presiunea P_0 și timpul nu pot fi modificate de către operator, rămân ca variabile prin care se poate modifica starea sistemului presiunile P_1 , P_3 și cursele h_1 , h_2 ale robinetelor, acestea constituind așa - numitele variabilele de decizie.

Inecuații atașate sistemului:

$$\begin{aligned} H_{\min} &\leq H \leq H_{\max} \\ P_1 &\geq P_2 \geq P_3 \end{aligned} \quad (\text{II.4.7})$$

ambele condiții sunt motivate de considerente tehnologice.

Ecuțiile pot fi dispuse în succesiune și forma naturală, debitele F_1 și F_2 rezultă ca un efect al presiunilor și valorii curselor (figura II.4.2):

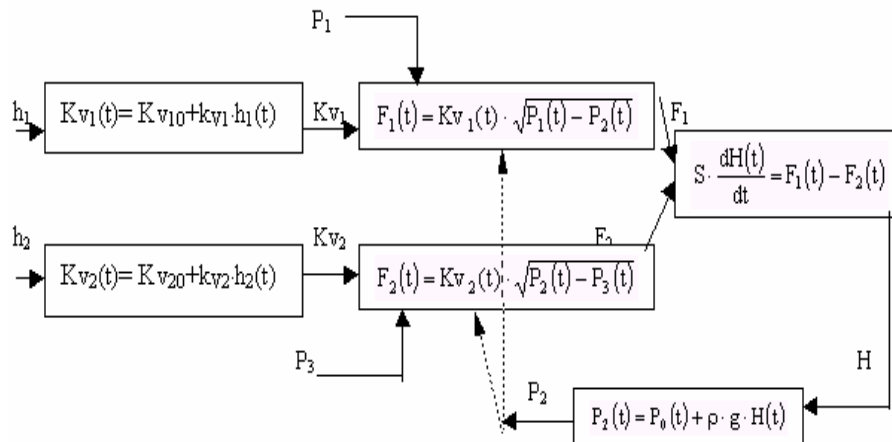


Figura II.4.2 Schema de soluționare a ecuațiilor modelului.

Modificarea nivelului este o consecință a modificării debitelor care, la randul lor, se modifică datorită variațiilor în presiuni sau în cursele ventilelor.

Exemplu numeric: fie un rezervor hidraulic cu suprafața secțiunii transversale de 2 m^2 ; valorile inițiale ale presiunilor p_1 și p_3 sunt de 1.25 și respectiv 1.05 barr abs., ventilele RV1 și RV2 sunt deschise în procent de 50%, iar coeficientul de debit depinde de cursa h în forma:

$$Kv(t) = 2 + 96 \cdot h(t) \quad (\text{II.4.8})$$

Cum suntem în situația de regim staționar iar dependența $Kv=f(h)$ este aceeași pentru ambele ventile, rezultă că nivelul în rezervor corespunde unei presiuni $p_2=1.15$ barr și deci valoarea sa este de 1.5m. Să se determine evoluția nivelului în vas dacă presiunea p_1 devine de 1.5 barr iar după 0.5 ore cursa h_1 se reduce la o deschidere de 25% ($h_1=0.25$).

Prezentăm în continuare o variantă de program care corespunde cerințelor formulate mai sus. Noile valori ale presiunii p_1 și ale cursei h_1 precum și momentul modificării gradului de deschidere a robinetului RV₁ sunt introduse cu instrucțiunea "input". Valorile succesive ale timpului, nivelului și debitelor sunt reținute în vectorii τ , ν_{niv} , ν_{F1} , ν_{F2} .

```
% REZERVOR HIDRAULIC CU FLUX VARIABIL
% Valori initiale: presiuni(barr), coeficientii de debit
p0=1; p1=1.25; p3=1.05; kv10=2; kv20=2; kv1=96; kv2=96;
% nivel, sectiunea transversala (metri^2),
% valoarea initială a cursei
H0=1.5; S=2; h10=0.5; h20=0.5; H=0;
% Regimul stationar initial:
Ht=H+H0; h1=h10; h2=h20; KV1=kv10+kv1*h1; KV2=kv20+kv2*h2;
p2=p0+0.1*Ht; F1=KV1*sqrt(p1-p2); F2=KV2*sqrt(p2-p3);
% timpul final, pasul de integrare (ore)
tauf=2; dtau=0.01; contor=1; nv=tauf/dtau;
vtau=zeros(1,nv); vniv=zeros(1,nv); vF1=zeros(1,nv);
vF2=zeros(1,nv);
p1=input('noua val. a pres. de intrare(val.veche 1.25 barr) ');
h11=input('noua val. Cursa robinet RV1(val.veche 0.5) ');
taumodh1=input('moment modif. cursa robinet RV1 (ex.=0.75h) ');

while tau<tauf
    % modificare cursa robinet RV1
    if tau<taumodh1
        h1=h10;
    else
        h1=h11;
    end;
    % retinere valori pentru reprezentare grafica
    vtau(contor)=tau;
    vniv(contor)=Ht;
    vF1(contor)=F1;
    vF2(contor)=F2;

    KV1=kv10+kv1*h1;
    KV2=kv20+kv2*h2;
    Ht=H0+H;
    p2=p0+0.1*Ht;
    F1=KV1*sqrt(p1-p2);
    F2=KV2*sqrt(p2-p3);
    % derivata nivelului
    dH=(F1-F2)/S;
    % integrare Euler
    H=H+dH*dtau;
    contor=contor+1;
    tau=tau+dtau;
end;

plot(vtau,vniv), xlabel('timp [h]'),ylabel('nivel [m]'), grid;
```

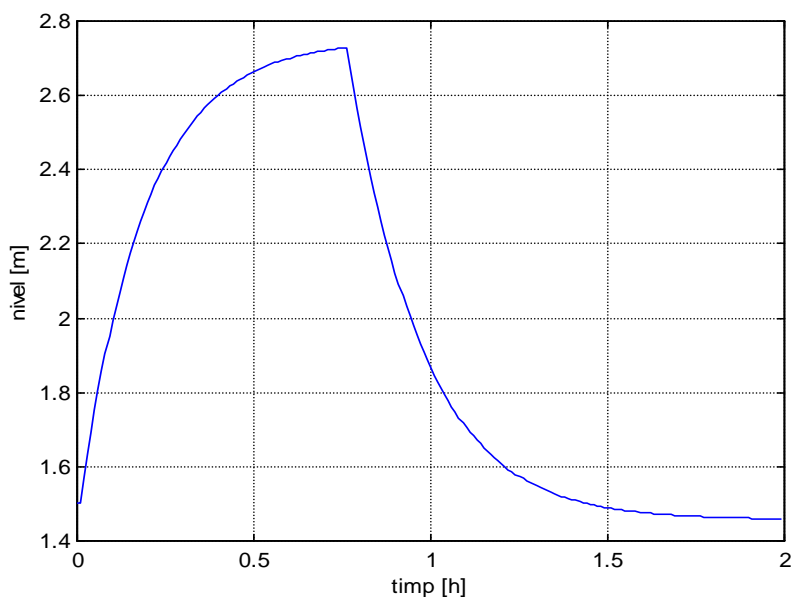


Figura II.4.3 Evoluția nivelului în rezervor ca urmare a modificării presiunii la intrare cu 0.25 barr și a cursei robinetului RV1, după 0.75 ore, de la o deschidere de 0.5 la 0.25 (de la 50% la 25%).

II.4.2 Reactorul de tip șarjă.

În reactorul de tip șarjă, toți reactanții sunt introduși în momentul inițial. Când reacția se încheie, reactorul este golit și pregătit pentru o nouă șarjă. Ecuațiile specifice acestui tip de reactor sunt asemănătoare cu cele ale reactorului cu amestecare perfectă, neexistând însă intrările prin debite. Drept exemplu, vom lua în considerare un reactor de tip șarjă, fără manta, considerat în regim adiabatic și în care au loc reacțiile consecutive:



Entalpiile de reacție sunt ΔH_{R1} și respectiv ΔH_{R2} .

Cele două reacții sunt de ordinul I ($v_{R1} = k_1 \cdot C_A$; $v_{R2} = k_2 \cdot C_B$), iar consumul/productia componentilor este :

$$\begin{aligned} r_A &= -k_1 \cdot C_A \\ r_B &= k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \\ r_C &= k_2 \cdot C_B \end{aligned} \quad (\text{II.4.9}) \text{ unde : } \quad \begin{aligned} k_1 &= k_{10} \cdot e^{-\frac{E_1}{R \cdot T}} \\ k_2 &= k_{20} \cdot e^{-\frac{E_2}{R \cdot T}} \end{aligned}$$

În relațiile II.4.9 :

$$\begin{aligned}k_1, k_2 &= \text{constantele de viteză de reacție, [1/s];} \\ E_1, E_2 &= \text{energii de activare, [kJ/kmol];} \\ R &= 8.31 \text{ [kJ/(K·kmol)].}\end{aligned}$$

Prezentăm în continuare bilanțul pe componenți. Pentru un interval de timp Δt (V -volumul masei de reacție), în cazul reactantului A se obține:

$$V \cdot (C_{A,t+\Delta t} - C_{A,t}) = -k_1 \cdot C_A \cdot V \cdot \Delta t \quad (\text{II.4.10})$$

și deci, după împărțire cu $V \cdot \Delta t$ și trecere la limită:

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = -k_1 \cdot C_A(t) \quad (\text{II.4.11})$$

Analog, pentru ceilalți componenți se obține :

$$\frac{dC_B(t)}{dt} = k_1 \cdot C_A(t) - k_2 \cdot C_B(t) \quad (\text{II.4.12})$$

$$\frac{dC_C(t)}{dt} = k_2 \cdot C_B(t) \quad (\text{II.4.13})$$

Bilanțul termic (T - temperatura, [°C]; ρ - densitatea, [kg/m³]; c_s - caldura specifică, [kJ/(kg°C)]) :

$$V \cdot \rho \cdot c_s \cdot (T_{t+\Delta t} - T_t) = v_{R1} \cdot V \cdot \Delta t \cdot (-\Delta H_{R1}) + v_{R2} \cdot V \cdot \Delta t \cdot (-\Delta H_{R2}) \quad (\text{II.4.14})$$

și deci :

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{k_1 \cdot C_A \cdot (-\Delta H_{R1}) + k_2 \cdot C_B \cdot (-\Delta H_{R2})}{\rho \cdot c_s} \quad (\text{II.4.15})$$

Exemplu numeric. În exemplul de mai jos, timpul este exprimat în ore, iar colectarea datelor în vederea prezentării grafice a rezultatelor este făcută cu pasul Δt aupt print; în ceea ce privește partea termică, în program, semnul plus din fața entalpiei de reacție semnifică reacție exotermă.

```
% REACTOR DE TIP SARJA (Batch Reactor).
% In reactor au loc reactiile consecutive:
% A -> B (const. de viteza k1) si B -> C (const de viteza k2).
% Volumul reactorului este de 1 m3.
```

```

% Concentratia lui A(kmol/m3), valori pe timp(initiere, pas,
% timp final):
ca0=3;tau=0;dtau=0.005;tauf=3;
% Retinere valori pentru tiparire - pas dtauprint, contor -
% kprint:
tauprint=0;dtauprint=0.025;kprint=1;
% Temperatura initiala, densitate, caldura specifica:
t0=25;t=t0; ro=1000; cs=4.19;
% Entalpiile de reactie( valoare negativa= reactie exoterma),
% în kJ/kmol:
dh1=-60000;dh2=40000;
% Energiile de activare( kJ/kmol) si constantele z din ec. lui
% Arhenius:
e1=30000;e2=35000;;z1=200000;z2=600000;
nvect=tauf/dtauprint+1;
vecca=zeros(1,nvect);vecCb=zeros(1,nvect);
veccc=zeros(1,nvect);vectau=zeros(1,nvect);
ca=ca0;Cb=0;Cc=0;
while tau<=tauf
    tk=t+273;
    k1=z1*exp(-e1/(8.31*tk));
    k2=z2*exp(-e2/(8.31*tk));
    % retinere valori - timp, concentratii, temperatura :
    if abs(tau-tauprint)<.00001
        vectau(kprint)=tauprint;
        vecca(kprint)=ca;
        vecCb(kprint)=Cb;
        veccc(kprint)=Cc;
        vect(kprint)=t;
        kprint=kprint+1;
        tauprint=tauprint+dtauprint;
    end;
    derca=-k1*ca;
    derCb=k1*ca-k2*Cb;
    derCc=k2*Cb;
    dert=(k1*ca*(-dh1)+k2*Cb*(-dh2))/(ro*cs);
    ca=ca+derca*dtau;
    Cb=Cb+derCb*dtau;
    Cc=Cc+derCc*dtau;
    t=t+dert*dtau;
    tau=tau+dtau;
end;
plot(vectau,vecca,'+',vectau,vecCb,'*',vectau,veccc,'-'),...
    xlabel('timp, [h]'), ...
    ylabel('Concentratii: Ca, Cb, Cc, [kmol/m3]'), grid;
pause;
plot(vectau,vect), xlabel('timp, [h]'),...
    ylabel('Temperatura, [°C]'), grid;

```

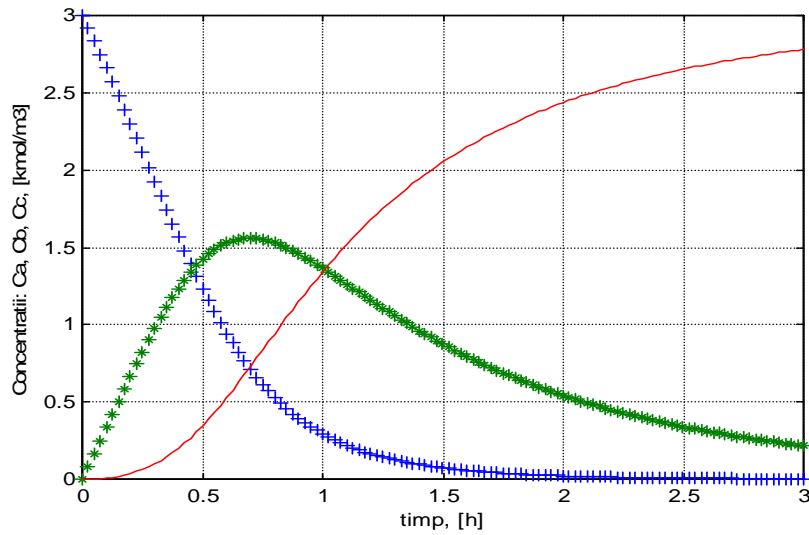


Figura II.4.4 Modificarea concentrațiilor molare C_A (+), C_B (*), C_C (-) în reactorul de tip șarjă.

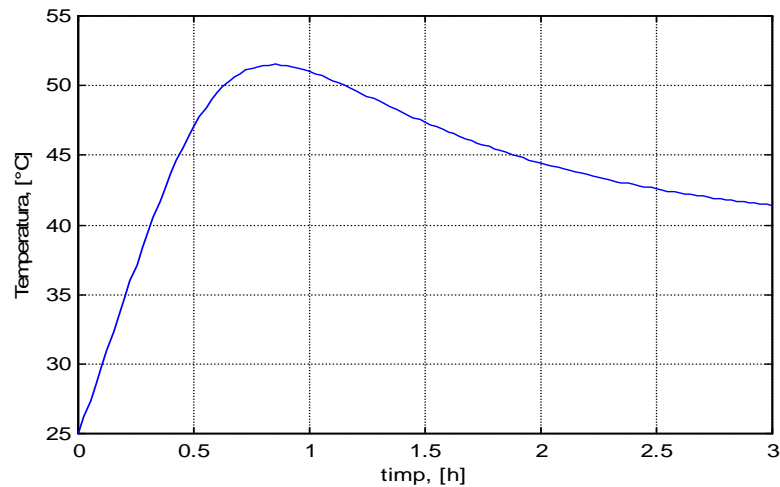


Figura II.4.5 Modificarea temperaturii în reactorul de tip șarjă ($A \rightarrow B \rightarrow C$)

Deci, dacă produsul util este intermediarul B, reacția ar trebui oprită după circa 45 minute (0.75 ore). Temperatura maximă la care ajunge masa de reacție este de 52 °C.

II.4.3. Reactor cu amestecare perfectă și debit variabil în care are loc o reacție reversibilă.

În reactorul închis cu amestecare perfectă din figura II.4.6, se consideră că are loc următoarea reacție reversibilă :



unde : k_1 și k_2 sunt constantele de viteză ale reacției directe și respectiv ale reacției inverse.

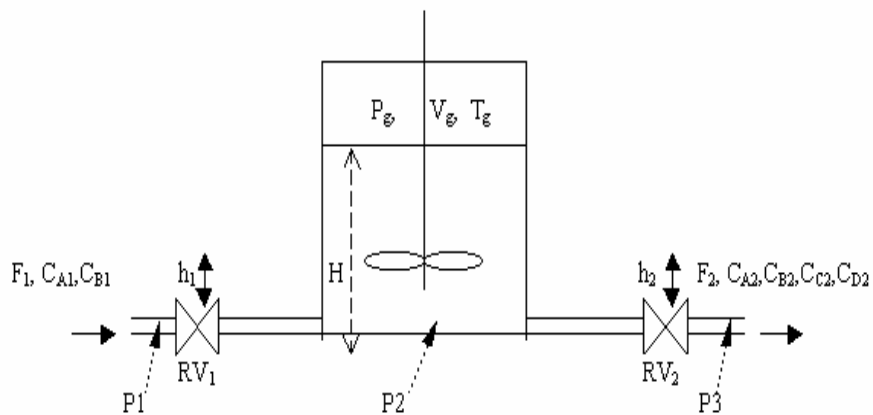


Figura II.4.6 Reactor cu amestecare și debit variabil în care are loc o reacție reversibilă.

Ca o consecință a amestecării perfecte, concentrațiile reactanților A și B și ale produșilor de reacție C și D din reactor sunt egale cu cele de la ieșire. Efectele termice ale reacțiilor se consideră neglijabile. Gazul inert aflat deasupra lichidului are presiunea P_g , temperatura T_g și volumul V_g .

Să efectuăm acum o inventariere a variabilelor care caracterizează procesul :

- C_{A1}, C_{B1} - concentrațiile reactanților la intrare, $[\text{kmol}/\text{m}^3]$;
- $C_{A2}, C_{B2}, C_{C2}, C_{D2}$ - concentrațiile reactanților, respectiv ale produșilor de reacție din reactor, egale cu cele de la ieșire, $[\text{kmol}/\text{m}^3]$;
- F_1, F_2 - debitul de intrare, respectiv debitul de ieșire, $[\text{m}^3/\text{h}]$;
- P_1, P_2, P_3, P_g - presiunile în amonte de RV_1 , la baza reactorului, după robinetul RV_2 și a gazului din interiorul reactorului, [barr];
- V_g, T_g - volumul și respectiv temperatura gazului, $[\text{m}^3]$ respectiv $[\text{°C}]$;
- H - înălțimea lichidului în reactor, [m] ;
- R - productivitatea orara o reactorului, $[\text{kmol}/\text{s}]$;
- t - timpul, [s];

- V_1 - volumul lichidului din reactor, [m^3];
- h_1, h_2 – cursele robinetelor RV_1 și RV_2 , [%];
- Kv_1, Kv_2 – coeficienții de debit ai ventilelor, [$m^3/(h \cdot barr^{1/2})$].

Este vorba deci de un total de 22 variabile.

Ecuatiile modelului matematic.

Din exemplul rezervorului hidraulic se pot prelua șase ecuații:

Bilanțul total de materiale:

$$S \cdot \frac{dH(t)}{dt} = F_1(t) - F_2(t) \quad (\text{II.4.16})$$

Ecuatiile curgerii prin robinete :

$$F_1(t) = Kv_1 \cdot \sqrt{P_1(t) - P_2(t)} \quad (\text{II.4.17})$$

$$F_2(t) = Kv_2 \cdot \sqrt{P_2(t) - P_3(t)} \quad (\text{II.4.18})$$

unde (a se vedea II.4.1):

$$Kv_1(t) = Kv_{10} + k_{RV1} \cdot h_1(t) \quad (\text{II.4.19})$$

$$Kv_2(t) = Kv_{20} + k_{RV2} \cdot h_2(t) \quad (\text{II.4.20})$$

Ecuatia presiunii hidrostatice :

$$P_2(t) = P_g(t) + \rho \cdot g \cdot H(t) \quad (\text{II.4.21})$$

Următoarele 4 ecuații exprimă legături între diferite variabile ale modelului (Volumul total al vasului, V , este o constantă iar m este numărul de moli de inert din volumul V_g) :

$$V_g(t) = V - S \cdot H(t) \quad (\text{II.4.22})$$

$$P_g(t) \cdot V_g(t) = m \cdot R_g \cdot T_g \quad (\text{II.4.23})$$

$$V_l(t) = S \cdot H(t) \quad (\text{II.4.24})$$

$$R(t) = (k_1 \cdot C_{A2} \cdot C_{B2} - k_2 \cdot C_{C2} \cdot C_{D2}) \cdot V_l \quad (\text{II.4.25})$$

Se pot scrie, de asemenea, bilanțurile de masă pe componenți :

$$\frac{d(V_1 \cdot C_{A2})}{dt} = F_1(t) \cdot C_{A1}(t) - F_2(t) \cdot C_{A2}(t) - R(t) \quad (\text{II.4.26})$$

$$\frac{d(V_1 \cdot C_{B2})}{dt} = F_1(t) \cdot C_{B1}(t) - F_2(t) \cdot C_{B2}(t) - R(t) \quad (\text{II.4.27})$$

$$\frac{d(V_1 \cdot C_{C2})}{dt} = -F_2(t) \cdot C_{C2}(t) + R(t) \quad (\text{II.4.28})$$

$$\frac{d(V_1 \cdot C_{D2})}{dt} = -F_2(t) \cdot C_{D2}(t) + R(t) \quad (\text{II.4.29})$$

În relațiile (II.4.26) – II.4.29), atât volumul de lichid V_1 cât și concentrațiile sunt variabile. Deci, bilanțul în regim dinamic pentru reactantul A se poate scrie în forma:

$$V_1 \cdot \frac{dC_{A2}(t)}{dt} + C_{A2} \cdot \frac{dV_1(t)}{dt} = F_1(t) \cdot C_{A1}(t) - F_2(t) \cdot C_{A2}(t) - R(t) \quad (\text{II.4.26.a})$$

Bilanțurile de materiale în regim dinamic pentru reactantul B și pentru producția de reacție C și D se pot scrie într-o formă similară.

Există deci 14 ecuații între cele 22 variabile ale modelului matematic.

Variabilele independente (care nu depind de parametrii interni ai sistemului) sunt :

$$P_1, P_3, C_{A1}, C_{B1}, T_g, h_1, h_2 \text{ și timpul } t.$$

Primele 7 pot fi considerate variabile de decizie, variabile prin care putem interveni pentru a schimba starea sistemului.

Exemplu numeric: datele pentru dimensiunile reactorului închis cu amestecare sunt identice cu cele ale rezervorului hidraulic. S-au modificat doar presiunile P_1, P_3 și P_g precum și coeficientul de debit, luat de 10 ori mai mic. Înălțimea totală a vasului este de 3 metri și deci, cum regimul staționar inițial pornește de la o înălțime a lichidului de 1.5 metri, rezultă că avem $(3-1.5) \cdot 2 \text{ m}^3 = 3 \text{ m}^3$ de gaz aflat la presiunea de 2 barr abs. și 25 °C. Debitul de lichid F_1 și F_2 sunt de 10 ori mai mici și, cum reiese dintr-un calcul rapid, au valorile inițiale de 1,5811 m³/h. Densitatea lichidului se consideră egală cu cea a apei.

În ceea ce privește reacția reversibilă, constantele k_1 și k_2 au valorile de 1,5 și respectiv 0.5 [m³/(kmol·h)] iar concentrațiile în fluxul de intrare ale reactanților A și B sunt de 2 kmol/m³. Concentrațiile staționare inițiale se obțin din ecuațiile (II.4.26) – (II.4.29) considerând acumularea egală cu zero. Cum C_{A0} și C_{B0} sunt egale iar din

stoechiometria reacției rezultă că un mol de reactant produce un mol de produs de reacție, în reactor avem în fiecare metru cub din volum 4 kmoli de substanță. Rezultă că:

$$C_{AS} + C_{CS} = 2; \quad (\text{II.4.30})$$

$$F_1 \cdot C_{A0} - F_2 \cdot C_{AS} - (k_1 \cdot C_{AS} \cdot C_{AS} - k_2 \cdot C_{CS} \cdot C_{CS}) \cdot V_1 = 0; \quad (\text{II.4.31})$$

Din cele două relații se obțin valorile staționare inițiale:

$$C_{AS} = C_{BS} = 0,893 \text{ si respectiv } C_{CS} = C_{DS} = 1,107 \text{ kmol/m}^3$$

Programul permite modificarea presiunii P1 în momentul inițial și a cursei h1 a ventilului RV1 după un interval de timp introdus, ca și cele două modificări menționate, cu instrucțiunea input. Pentru a nu acumula un număr prea mare de date, colectarea parametrilor – nivel, debite, concentrații, presiune – se face cu pasul dtauprint, diferit de pasul de integrare.

```
% REACTOR INCHIS CU AMESTECARE PERFECTA SI FLUX VARIABIL
% IN CARE ARE LOC O REACTIE REVERSIBILA

% Valori initiale: presiuni(barr), coeficientii de debit,
% temperatura.
pg=2; p1=2.25; p3=2.05; kv10=0.2; kv20=0.2; kv1=9.6;
kv2=9.6;Tg=25;
% nivel, sectiunea transversala (m^2), valoare initiala cursa:
H0=1.5; S=2; h10=0.5; h20=0.5; H=0;Hmax=3; V=Hmax*S;
% numar de moli de gaz:
mg=(Hmax-H0)*S/22.41*pg/(273+Tg)*273;

% Regimul stationar inițial:
Ht=H+H0; h1=h10; h2=h20; KV1=kv10+kv1*h1; KV2=kv20+kv2*h2;
p2=pg+0.1*Ht; F1=KV1*sqrt(p1-p2); F2=KV2*sqrt(p2-p3);

% timpul final, pasul de integrare
tau=0; tauf=2; dtau=0.0005; contor=1;
tauprint=0; dtauprint=0.02; nv=tauf/dtauprint+1;
vtau=zeros(1,nv);vniv=zeros(1,nv);vF1=zeros(1,nv);
vF2=zeros(1,nv);
vca=zeros(1,nv);vcb=zeros(1,nv);vcc=zeros(1,nv);
vcd=zeros(1,nv);

% Valorile concentrațiilor în fluxul de intrare:
ca0=2; cb0=2;
% Valorile de regim staționar ale concentrațiilor ( de
% recalculat dacă se modifică parametrii staționari inițiali:
```

```

% debite, concentrații, etc.):
cas=0.893; cbs=0.893; ccs=1.107; cds=1.107;
% Constantele de viteză de reacție:
k1=1.5; k2=0.5;

p1=input('noua val. a pres. de intrare(val.veche 2.25 barr) ');
h11=input(' noua val. cursa robinet RV1 (val.veche 0.5) ');
taumodh1=input('moment modif. cursa robinet RV1(ex.= 0.5 h) ');

ca=cas; cb=cbs; cc=ccs; cd=cds;

while tau<=tauf

    if tau<taumodh1
        h1=h10;
    else
        h1=h11;
    end;

    if abs(tau-tauprint)<.00001
        vtau(contor)=tauprint;
        vniv(contor)=Ht;
        vF1(contor)=F1;
        vF2(contor)=F2;
        vpg(contor)=pg;
        vca(contor)=ca;
        vcb(contor)=cb;
        vcc(contor)=cc;
        vcd(contor)=cd;
        contor=contor+1;
        tauprint=tauprint+dtauprint;
    end;

    KV1=kv10+kv1*h1;
    KV2=kv20+kv2*h2;
    Ht=H0+H;
    V1=S*Ht;
    Vg=V-V1;
    pg=mg*0.08209*(273+Tg)/Vg;
    p2=pg+0.1*Ht;
    F1=KV1*(p1-p2)^0.5;
    F2=KV2*(p2-p3)^0.5;
    vr=(k1*ca*cb-k2*cc*cd)*V1;

    dV1=F1-F2;
    dH=dV1/S;
    derca=(F1*ca0-F2*ca-vr-ca*dV1)/V1;
    dercb=(F1*cb0-F2*cb-vr-cb*dV1)/V1;

```

```

dercc=(-F2*cc+vr-cc*dVl)/Vl;
dercd=(-F2*cd+vr-cd*dVl)/Vl;

H=H+dH*dtau;
ca=ca+derca*dtau;
cb=ca+dercb*dtau;
cc=cc+dercc*dtau;
cd=cd+dercd*dtau;
tau=tau+dtau;
end;

plot(vtau,vniv, 'r-',vtau,vpg, 'g. '),xlabel('timp [h]'),...
ylabel('nivel [m] sau presiune gaz, [barr]'), grid;pause;

plot(vtau,vca, 'r-',vtau,vcc, 'g. '),xlabel('timp[h]'),...
ylabel('Ca,Cc,[kmol/m3]'), grid;

```

Figurile II.4.7 și II.4.8 prezintă sub formă grafică evoluția nivelului, presiunii și respectiv concentrațiilor în reactor.

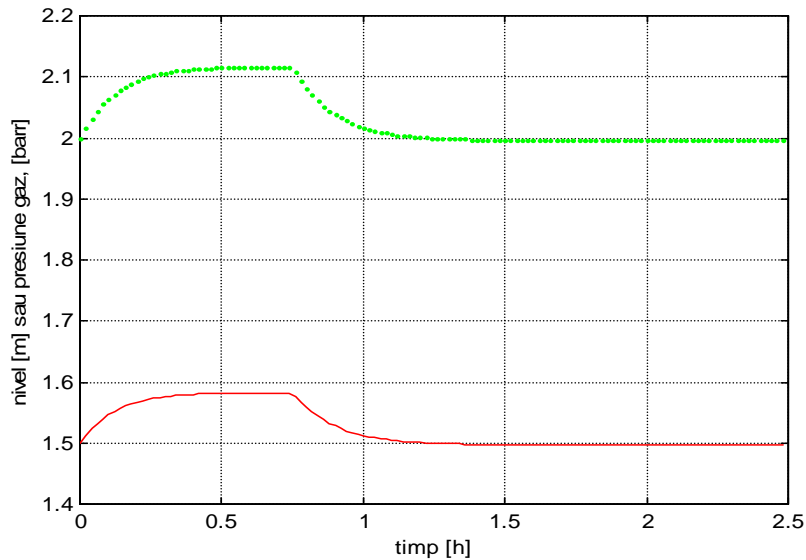


Figura II.4.7 Modificarea nivelului (-) și modificarea presiunii gazului (.) în reactorul închis cu amestecare perfectă, urmare a modificării presiunii la intrare (de la 2.25 la 2.5 barr) și a modificării deschiderii robinetului RV1 de la 0.5 la 0.25 după 0,75 ore.

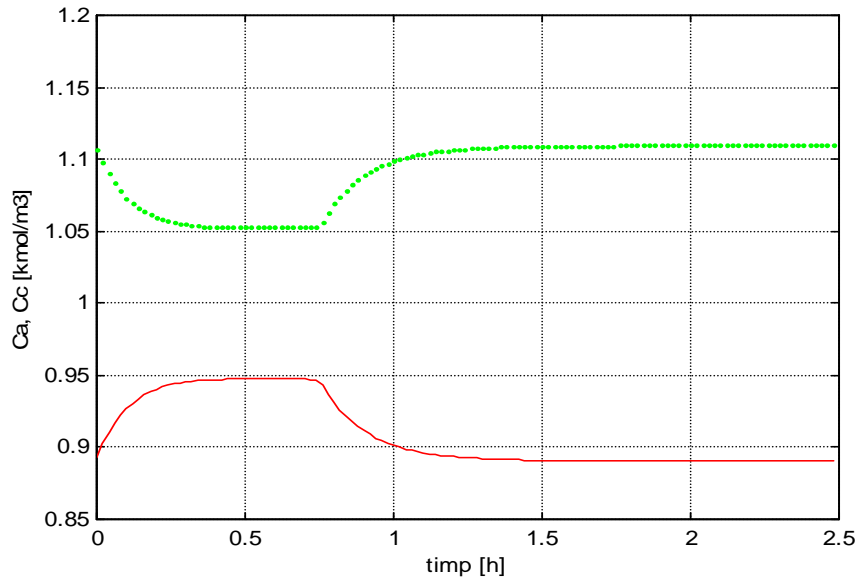


Figura II.4.8 Modificarea concentrației reactantului A (-) și a produsului de reacție C (.), urmare a modificării presiunii la intrare și a cursei robinetului R_{V1} .

Concentrația reactantului B și cea a produsului de reacție D evoluează în aceeași manieră cu cele ale reactantului A și respectiv produsului de reacție C.

II.4.4. Reactor de tip semi-șarjă (semibatch reactor).

În cazul reactoarelor de tip semi-șarjă, unul sau mai mulți reactanți sunt introduși de la început în reactor iar un altul (alții) este (sunt) adăugat (adaugați) ulterior în funcție de mersul reacției.

Exemplu numeric: în reactorul de tip semi-sarja din figura 1.4.4, reactantul A este introdus de la început, volumul inițial V_0 al masei de reacție fiind de 1 m^3 iar concentrația inițială a lui A este $C_{A0} = 2 \text{ kmol/m}^3$. Reactantul B este adăugat ulterior, timp de o oră, debitul F fiind de $1 \text{ m}^3/\text{h}$ iar concentrația sa în debitul de alimentare este $C_{B0} = 4 \text{ kmol/m}^3$.

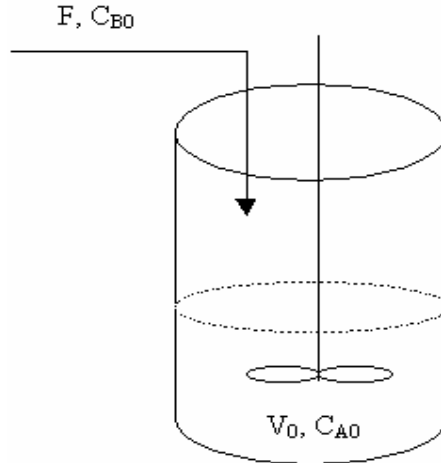
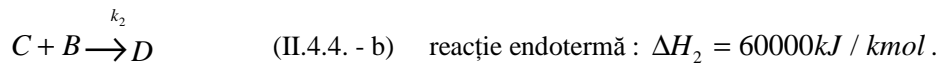
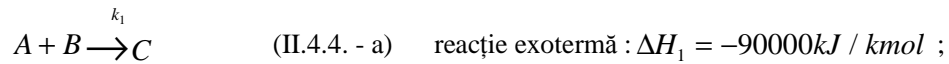


Figura II.4.9 Reactor de tip semi-șarjă.

Reacțiile care au loc sunt :



Vitezele de reacție au expresiile : $v_{R1}=k_1 \cdot C_A \cdot C_B$; $v_{R2}=k_2 \cdot C_C \cdot C_B$ iar constantele de viteză ale celor două reacții sunt :

$$k_1 = 6 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{30000}{R \cdot T}} \quad k_2 = 3 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{38000}{R \cdot T}} \quad (\text{II.4.32})$$

unde $R=8.31 \text{ kJ/kmol K}$.

Ecuțiile modelului matematic.

Bilanțul total de materiale și bilanțul de materiale pe componenți :

$$\frac{dV}{dt} = F \quad (\text{II.4.33})$$

$$\frac{d(V \cdot C_A)}{dt} = -V \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_B \quad (\text{II.4.34})$$

$$\frac{d(V \cdot C_B)}{dt} = F \cdot C_{B0} - V \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_B - V \cdot k_2 \cdot C_B \cdot C_C \quad (\text{II.4.35})$$

$$\frac{d(V \cdot C_C)}{dt} = V \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_B - V \cdot k_2 \cdot C_B \cdot C_C \quad (\text{II.4.36})$$

$$\frac{d(V \cdot C_D)}{dt} = V \cdot k_2 \cdot C_B \cdot C_C \quad (\text{II.4.37})$$

Se știe că :

$$\frac{d(V \cdot C_A)}{dt} = V \cdot \frac{dC_A}{dt} + C_A \cdot \frac{dV}{dt} \quad (\text{II.4.38})$$

Deci bilanțul se poate rescrie :

$$\frac{dV}{dt} = F \quad (\text{II.4.33.a})$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \left(-V \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_B - C_A \cdot \frac{dV}{dt} \right) \quad (\text{II.4.34.a})$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \left(F \cdot C_{B0} - V \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_B - V \cdot k_2 \cdot C_B \cdot C_C - C_B \cdot \frac{dV}{dt} \right) \quad (\text{II.4.35.a})$$

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \left(V \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_B - V \cdot k_2 \cdot C_B \cdot C_C - C_C \cdot \frac{dV}{dt} \right) \quad (\text{II.4.36.a})$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \left(V \cdot k_2 \cdot C_B \cdot C_C - C_D \cdot \frac{dV}{dt} \right) \quad (\text{II.4.37.a})$$

Bilanțul termic (reactor fără manta, in regim adiabatic):

$$\rho \cdot c_s \cdot \frac{d(V \cdot T)}{dt} = v_{R1} \cdot V \cdot (-\Delta H_1) + v_{R2} \cdot V \cdot (-\Delta H_2) + \rho \cdot c_s \cdot F \cdot T_0 \quad (\text{II.4.39})$$

sau:

$$\rho \cdot c_s \cdot T \cdot \frac{dV}{dt} + \rho \cdot c_s \cdot V \cdot \frac{dT}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot V \cdot (-\Delta H_1) + k_2 \cdot C_B \cdot C_C \cdot V \cdot (-\Delta H_2) + \rho \cdot c_s \cdot F \cdot T_0$$

Modificarea temperaturii în reactor este deci dată de ecuația:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho \cdot c_s \cdot V} \left(k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot V \cdot (-\Delta H_1) + k_2 \cdot C_B \cdot C_C \cdot V \cdot (-\Delta H_2) + \rho \cdot c_s \cdot F \cdot T_0 - \rho \cdot c_s \cdot T \cdot \frac{dV}{dt} \right) \quad (\text{II.4.39.a})$$

Programul de mai jos calculează evoluția compoziției și a temperaturii în reactor pe parcursul a 2.5 ore.

```
% Reactor de tip semisarja cu amestecare perfecta. Reactii:
% A+B->C (const. de viteza k1) si B+C->D (const de viteza k2).
% Vol. initial este de 1 m3.
% Debitul de intrare F m3/h iar concentratia este cb0 kmol/m3 :
v0=1;F=1;cb0=4;
% Conc. initiala a lui A(kmol/m3), initiere timp, pasul de
% integrare, val. finala a timpului:
ca0=2;tau=0;dtau=0.0005;tauf=2.5;

% Retinerea valorilor pentru tiparire se face cu pasul
% dtauprint, contorul fiind kprint:
tauprint=0;dtauprint=0.05;kprint=1;

% Temperatura initiala,volumul initial:
t0=25;t=t0;v0=1;

% Entalpiile de reactie( valoare pozitiva= reactie exoterma),
% in kJ/kmol:
dh1=90000;dh2=-60000;

% Energ. de activare( kJ/kmol) si const. z din ec. Arhenius:
e1=-30000;e2=-38000;;z1=600000;z2=3000000;

nvect=tauf/dtauprint;
vecca=zeros(1,nvect);veccr=zeros(1,nvect);veccs=zeros(1,nvect);
vectau=zeros(1,nvect);
ca=ca0;cb=0;cc=0;cd=0;v=v0;
while tau<= tauf
    tk=t+273;
    k1=z1*exp(e1/(8.31*tk));
    k2=z2*exp(e2/(8.31*tk));
```

```

if abs(tau-tauprint)<.00001
    vectau(kprint)=tauprint;
    vecca(kprint)=ca;
    veccb(kprint)=cb;
    veccc(kprint)=cc;
    veccd(kprint)=cd;
    vect(kprint)=t;
    kprint=kprint+1;
    tauprint=tauprint+dtauprint;
end;
% Evolutie debit :
if tau>=1
    F=0;
end;

% Derivatele :
derv=F;
derca=(-k1*ca*cb*v-ca*derv)/v;
dercb=(F*cb0-k1*ca*cb*v-k2*cb*cc*v-cb*derv)/v;
dercc=(k1*ca*cb*v-k2*cb*cc*v-cc*derv)/v;
dercd=(k2*cb*cc*v-cd*derv)/v;
dert=(k1*ca*cb*v*dh1+k2*cb*cc*v*dh2+q*1000*4.18*t0-
1000*4.18*t*derv)/(v*1000*4.18);

% Integrare Euler :
v=v+derv*dtau;
ca=ca+derca*dtau;
cb=cb+dercb*dtau;
cc=cc+dercc*dtau;
cd=cd+dercd*dtau;
t=t+dert*dtau;
tau=tau+dtau;
end;

plot(vectau,vecca,'.',vectau,veccb,'x',vectau,veccc,'*',...
vectau,veccd,'o',vtau,vecq,'g-'),...
text(2.1,1.85,'Ca=. '),text(2.1,1.65,'Cb=x '),...
text(2.1,1.45,'Cc=* '),text(2.1,1.25,'Cd= '),...
text(2.1,1.05,'Debit= - '),...
xlabel('timpul,[h]'),...
ylabel('concentratia,[kmol/m3]saudebitul,[m3/h]'),grid;pause;
plot(vectau,vect,'r. '),xlabel('timpul,[h]'),...
ylabel('Temperatura,[°C]'), grid;

```

In figurile II.4.10 și II.4.11 sunt prezentate evoluția concentrațiilor molare ale reactanților A și B și ale produșilor de reacție C și D și respectiv evoluția temperaturii;

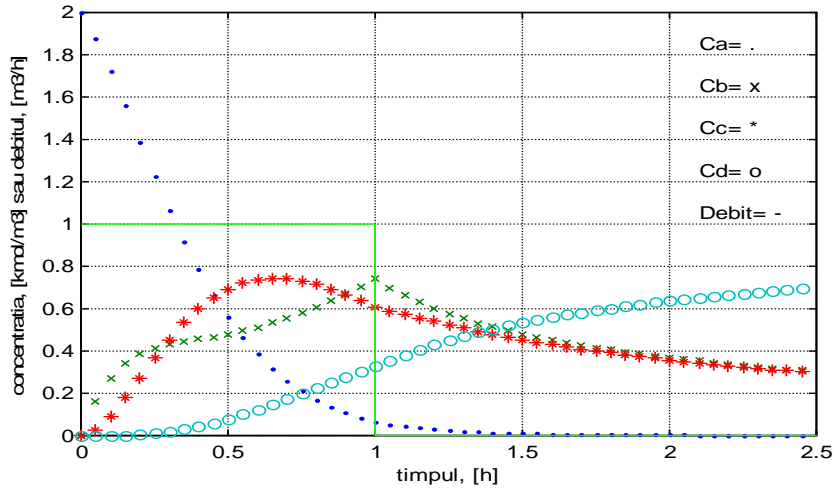


Figura II.4.10 Evoluția concentrației speciilor A, B, C și D în reactorul de tip semi-șarjă.

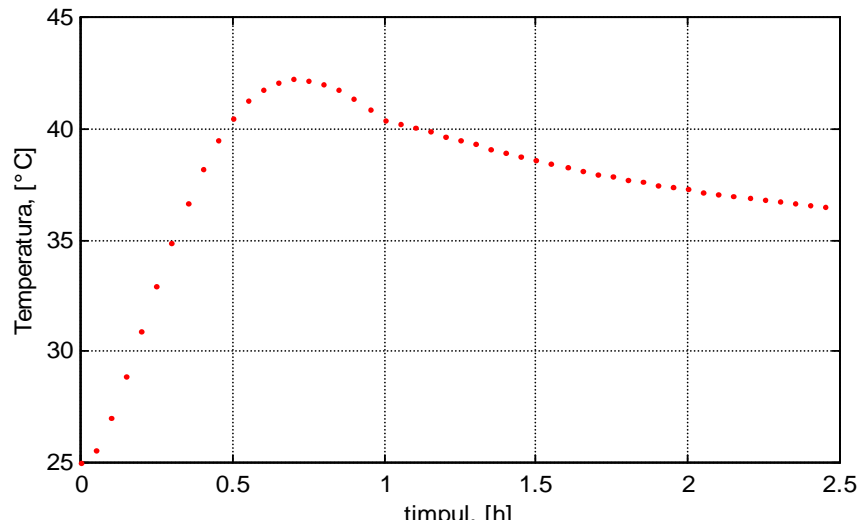


Figura II.4.11 Evoluția temperaturii în reactorul de tip semi-șarjă.

De exemplu, dacă în condițiile de operare mai sus prezentate ne interesează concentrația lui C, trebuie să oprim reacția după 0,75 ore, deci înainte de timpul prevăzut pentru introducerea reactantului B.

II.4.5. Reactor tubular. Regim staționar neizoterm, reacție în fază lichidă.

Ca și în cazul reactorului de tip șarjă, se va considera ca în reactorul tubular au loc reacțiile:



Cele două reacții succesive sunt de ordinul I și deci:

$$\begin{aligned} r_A &= -k_1 \cdot C_A \\ r_B &= k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \\ r_C &= k_2 \cdot C_B \end{aligned} \quad (\text{II.4.40}) \quad \text{unde :} \quad \begin{aligned} k_1 &= k_{10} \cdot e^{-\frac{E_1}{R \cdot T}} \\ k_2 &= k_{20} \cdot e^{-\frac{E_2}{R \cdot T}} \end{aligned} \quad (\text{II.4.41})$$

În relațiile de mai sus:

k_1, k_2 = constantele de viteză de reacție, [1/s];

E_1, E_2 = energii de activare, [kJ/kmol]; $R = 8.31$ [kJ/K/kmol].

Din relația (II.2.18), având în vedere regimul staționar, deci absența acumulării, și expresiile vitezelor de reacție :

$$\frac{dC_A}{dh} = \frac{1}{w} \cdot r_A \quad (\text{II.4.42})$$

$$\frac{dC_B}{dh} = \frac{1}{w} \cdot r_B \quad (\text{II.4.43})$$

$$\frac{dC_C}{dh} = \frac{1}{w} \cdot r_C \quad (\text{II.4.44})$$

În ceea ce privește modificarea temperaturii, dacă se consideră că reactorul nu efectuează schimb de căldură cu exteriorul, din ecuația (II.2.23) se obține :

$$\frac{dT}{dz} = \frac{k_1 \cdot C_A}{w \cdot \rho \cdot c_s} (-\Delta H_{R1}) + \frac{k_2 \cdot C_B}{w \cdot \rho \cdot c_s} (-\Delta H_{R2}) \quad (\text{II.4.45})$$

unde ΔH_{R1} și ΔH_{R2} sunt entalpiile de reacție (kJ/kmol).

Profilul compoziției și al temperaturii în lungul axei se obține prin integrarea simultană a ecuațiilor (II.4.42) ... (II.4.45), pornind de la condițiile inițiale :

la $z=0$, $C_A(0)=C_{A0}$, $C_B(0)=0$, $C_C(0)=0$ și $T(0)=T_0$.

Exemplu numeric: vom folosi aceleași date ca și în cazul reactorului de tip șarjă, reactorul având lungimea de 3 metri și diametrul de 20 mm. Pentru reținerea valorilor în vederea afișării grafice a rezultatelor, pasul este de 10 ori mai mare. Se consideră că reacțiile au loc în mediu apos, densitatea și caldura specifică fiind identice cu cele ale apei.

```
% Reactor tubular, curgere tip piston.
% In reactor au loc reactiile:
% A -> B (const. de viteza k1) si B -> C (const de viteza k2).

% Conc. initiala a lui A(kmol/m3), pas, val. finala a lui h:
ca0=3;h=0;dh=0.0025;hf=3;
% Pas retinere valori pentru tiparire-dzprint, contor - kprint:
hprint=0;dhprint=0.025;kprint=1;
% Temperatura initiala, densitate, caldura specifica:
t0=25;t=t0;ro=1000; cspec=4.19;
% Entalpiile de reactie, in kJ/kmol:
dh1=-60000;dh2=40000;
% Energ. de activare( kJ/kmol), const. z din ec. lui Arhenius:
e1=30000;e2=35000;z1=200000;z2=600000;
% Debitul de fluid (m3/h), diametrul reactorului (m), viteza :
F=1;D=0.02; w=4*F/(3600*pi*D^2);

nvect=hf/dhprint;
vecca=zeros(1,nvect);vecCb=zeros(1,nvect);veccc=zeros(1,nvect);
vectau=zeros(1,nvect); ca=ca0; cb=0; cc=0;

while h<= hf
    tk=t+273;
    k1=z1*exp(-e1/(8.31*tk));
    k2=z2*exp(-e2/(8.31*tk));

    if abs(h-hprint)<.00001
        vech(kprint)=hprint;
        vecca(kprint)=ca;
        vecCb(kprint)=cb;
        veccc(kprint)=cc;
        vect(kprint)=t;
        kprint=kprint+1;
        hprint=hprint+dhprint;
    end;

    ra=-k1*ca;
    rb=k1*ca-k2*cb;
    rc=k2*cb;
    derca=ra/w;
    dercb=rb/w;
```

```

    dercc=rc/w;
    dert=(ra*dh1-rc*dh2)/(w*ro*cspec);
    ca=ca+derca*dh;
    cb=cb+dercb*dh;
    cc=cc+dercc*dh;
    t=t+dert*dh;
    h=h+dh;
end;

plot(vech,vecca,'+',vech,vecCb,'*',vech,veccc, '.'),...
xlabel('coordonata axiala, h, [m]'),...
ylabel(' CA(+), CB(*), CC(.) - conc. molare, [kmol/m3]'), grid;
pause;

plot(vech,vect),xlabel('coordonataax.,h,[m]'),...
ylabel('temperatura,[°C]');

```

În figurile II.4.12 și II.4.13 sunt prezentate evoluția concentrației compușilor A, B, C și evoluția temperaturii în lungul axei reactor.

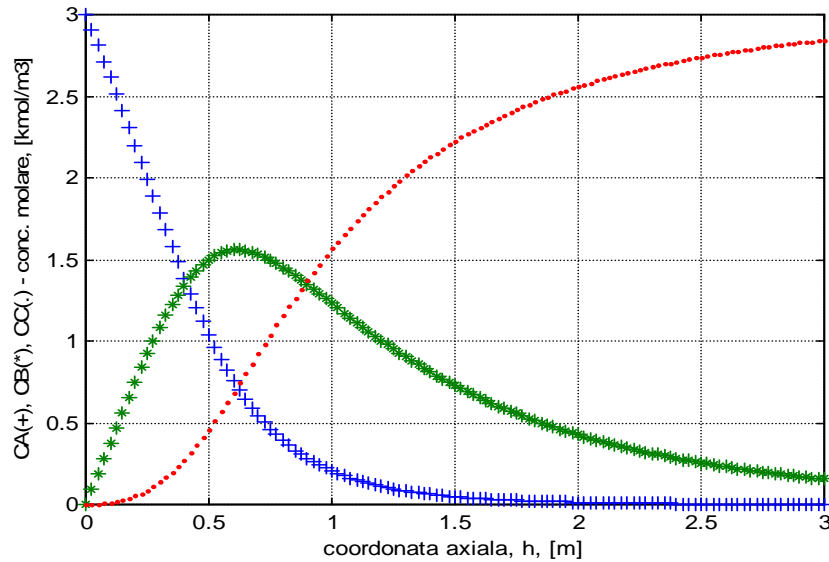


Figura II.4.12 Reactor tubular: evoluția concentrațiilor molare în lungul axei;

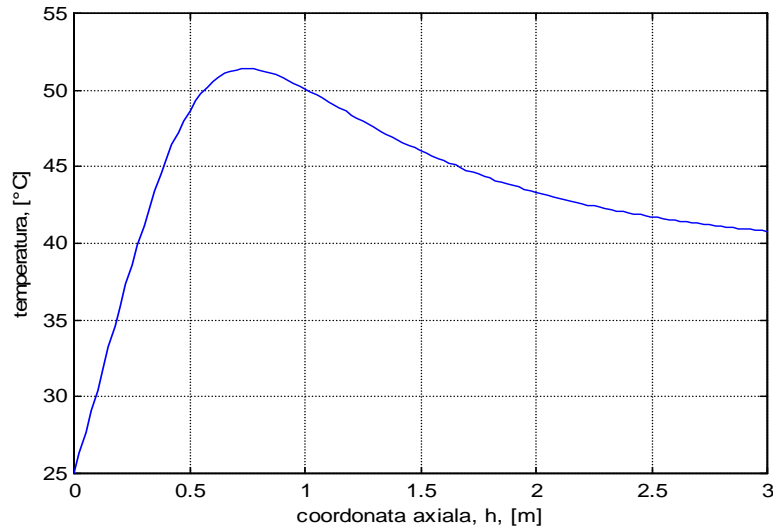


Figura II.4.13 Reactor tubular – evoluția temperaturii în lungul axei ($F=1\text{m}^3/\text{h}$).

În figura II.4.14 este prezentat profilul concentrației compusului B în lungul axei pentru trei debite diferite de alimentare a reactorului.

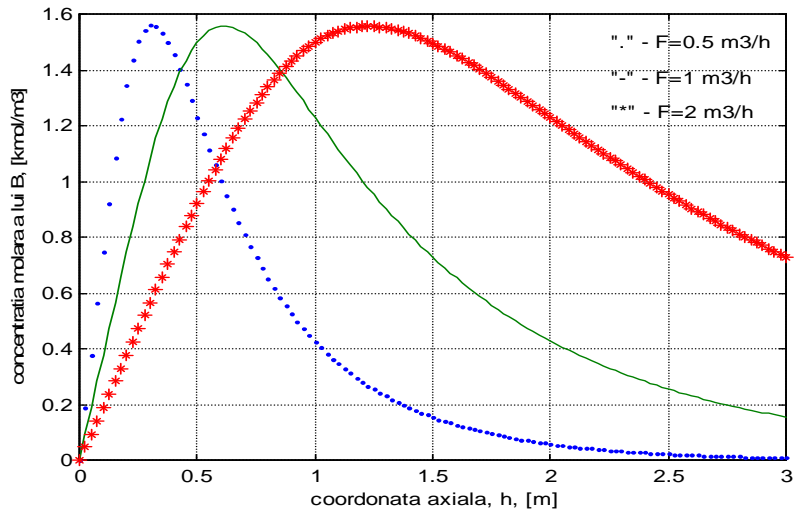


Figura II.4.14 Profilul concentrației molare a lui B pentru trei valori ale debitului.

II.4.6. Reactor tubular, regim staționar, izoterm, reacție în fază gazoasă.

În cazul reacțiilor în faza gazoasă, presiunea, volumul, temperatura și numărul de moli sunt în interdependență. Putem aplica legea gazelor ideale atât numărului total de moli de gaz cât și numărului de moli pentru un component A :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T_K \quad (\text{II.4.46})$$

$$P_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T_K \quad (\text{II.4.47})$$

Dar, conform legii lui Dalton, $P_A = y_A \cdot P$ și deci :

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{R \cdot T_K} = \frac{y_A \cdot P}{R \cdot T_K} \quad (\text{II.4.48})$$

unde y_A este fracția molară a lui A, iar P este presiunea totală.

Dacă F este debitul volumic, fluxul molar al componentului A poate fi scris și astfel :

$$N_A = C_A \cdot F = \frac{y_A \cdot P \cdot F}{R \cdot T_K} \quad (\text{II.4.49})$$

În situația de regim staționar, acumularea este nulă și deci, pentru un element de volum ΔV , se poate scrie :

$$0 = N_A - (N_A + \Delta N_A) + r_A \cdot \Delta V \quad (\text{II.4.50})$$

dar $\Delta V = S \cdot \Delta z$ (S este suprafața secțiunii transversale) și deci :

$$\frac{dN_A}{dz} = r_A \cdot S \quad (\text{II.4.51})$$

Pentru o reacție de tipul : $A \xrightarrow{k} mB$, care are ca expresie a vitezei de reacție $v_R = k \cdot C_A$:

$$r_A = -k \cdot C_A = -\frac{k \cdot y_A \cdot P}{R \cdot T_K} \quad (\text{II.4.52})$$

$$r_B = m \cdot k \cdot C_A = \frac{m \cdot k \cdot y_A \cdot P}{R \cdot T_K} \quad (\text{II.4.53})$$

Variația numărului de moli în raport cu axa z poate fi scrisă (la temperatură și presiune totală constantă) :

$$\frac{dN_A}{dz} = \frac{P}{R \cdot T_K} \cdot \frac{d(y_A \cdot F)}{dz} \quad (\text{II.4.54})$$

Tinând cont de relațiile (II.4.54) și (II.4.52), ecuația (II.4.51) devine :

$$\frac{d(y_A \cdot F)}{dz} = -k \cdot y_A \cdot S \quad (\text{II.4.55})$$

Pentru componentul B :

$$\frac{d(y_B \cdot F)}{dz} = m \cdot k \cdot y_A \cdot S \quad (\text{II.4.56})$$

Debitul volumic F se calculează cu relația :

$$F = \frac{(N_A + N_B + N_{inerti}) \cdot R \cdot T_K}{P} \quad (\text{II.4.57})$$

unde :

$$N_A = \frac{y_A \cdot F \cdot P}{R \cdot T_K} \quad (\text{II.4.58}) \quad \text{și} \quad N_B = \frac{y_B \cdot F \cdot P}{R \cdot T_K} \quad (\text{II.4.59})$$

Relațiile (II.4.55)-(II.4.59) constituie modelul matematic al reactorului în situația de presiune totală și temperatură constantă în lungul axei. În relațiile (II.4.55) și (II.4.56), atât y_A și y_B , cât și F sunt variabile.

Exemplu numeric : într-un reactor tubular cu secțiunea transversală de 0.02 m² și cu o lungime totală de 5 metri are loc o reacție cu dublarea numărului de moli ; fluxul molar la intrare este de 100 kmol/h, din care reactantul A 50 kmol/h, restul fiind gaz inert. Temperatura (reactor izoterm) este de 350° K iar presiunea de 5 barr abs. Alte date referitoare la caracteristicile luate în considerare sunt precizate în program.

```
% REACTOR TUBULAR, REACTIE IN FAZA GAZOASA, CURGERE TIP PISTON,
% REGIM STATIONAR, IZOTERM, PRESIUNE CONSTANTA. VARIATIE A
% NUMARULUI DE MOLII.
% Reactia : A --> 2B.
% Valori initiale ale fluxurilor molare( kmol/h):
na0=50; nb0=0; ninert=50;
% Date despre reactor(m2 sau m):
s=0.02; hf=5;
```

```

% Temperatura, const. de viteza, pres. abs., constanta gazelor:
tk=350; k=30000; p=5; rg=0.082;
F0=(na0+nb0+ninert)*rg*tk/p;
ya0=na0/(na0+nb0+ninert);
yb0=nb0/(na0+nb0+ninert);
fya0=F0*ya0;
fyb0=F0*yb0;
% Retinere val. pentru tiparire : pas dhprint, contor kprint:
hprint=0;dhprint=0.1;kprint=1;
nvect=hf/dhprint;
vecya=zeros(1,nvect);vecyb=zeros(1,nvect);vecf=zeros(1,nvect);
vech=zeros(1,nvect);
ya=ya0;yb=yb0;F=F0;fya=fya0;fyb=fyb0;na=na0;nb=nb0;
h=0;dh=.001;

while h<= hf

    if abs(h-hprint)<.00001
        vech(kprint)=hprint;
        vecya(kprint)=ya;
        vecyb(kprint)=yb;
        vecf(kprint)=F;
        kprint=kprint+1;
        hprint=hprint+dhprint;
    end;

    F=(na+nb+ninert)*rg*tk/p;
    derfya=-k*ya*s;
    derfyb=2*k*ya*s;
    fya=fya+derfya*dh;
    fyb=fyb+derfyb*dh;
    ya=fya/F;
    yb=fyb/F;
    na=fya*p/(rg*tk);
    nb=fyb*p/(rg*tk);
    h=h+dh;
end;
plot(vech,vecya,'ro',vech,vecyb,'g*'),...
xlabel('coordonata axiala, h, [m]'),...
ylabel('raportul molar, [kmol/kmol]'),...
text(4.1,0.62,'"o" - Ca'), text(4.1,0.52,'"*" - Cb'),grid;
pause;
plot(vech,vecf,'yo'),xlabel('coordonata axiala, h, [m]'),...
ylabel('Debitul volumic, F, [m3/h]'), grid;

```

Figura II.4.15 prezintă modificarea raportului molar pentru reactantul A și pentru produsul de reacție B în lungul reactorului.

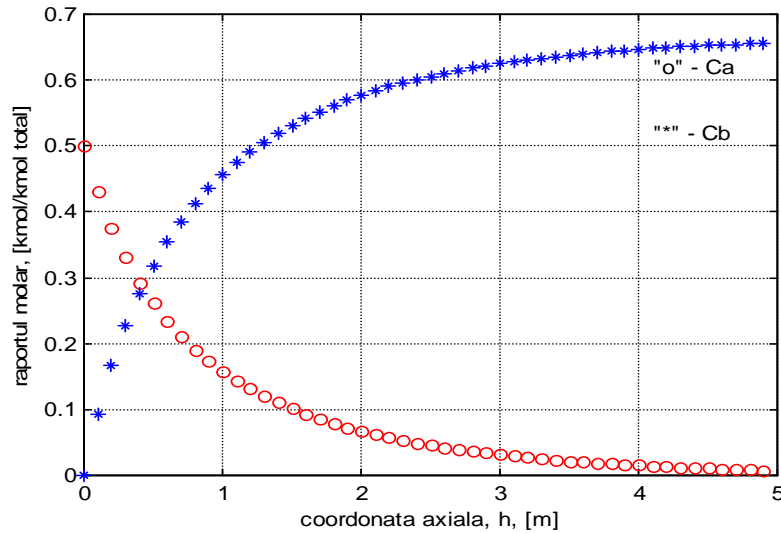


Figura II.4.15 Evoluția raportului molar (reactantul A și produsul de reacție B) în lungul axei unui reactor tubular (reacție în fază gazoasă, regim izoterm).

În cazul în care temperatura nu se consideră constantă, expresia lui $\frac{dN_A}{dz}$ este mai complexă :

$$\frac{dN_A}{dz} = \frac{P}{R} \cdot \frac{d}{dz} \left(\frac{y_A \cdot F}{T_K} \right) = \frac{P}{R} \cdot \frac{(y_A \cdot F)' \cdot T_K - T_K' \cdot (y_A \cdot F)}{T_K^2} \quad (\text{II.4.60})$$

sau :

$$\frac{dN_A}{dz} = \frac{P}{R \cdot T_K^2} \cdot \left(\frac{dy_A}{dz} \cdot F \cdot T_K + y_A \cdot T_K \cdot \frac{dF}{dz} - y_A \cdot F \cdot \frac{dT_K}{dz} \right) \quad (\text{II.4.61})$$

Modificarea temperaturii în lungul axei poate fi și ea obținută prin scrierea bilanțului termic pentru un element de volum în situația de regim staționar.